

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINER WÄRMEDÄMMSCHICHT

Beschreibung

Bauteil, insbesondere Gasturbinenschaufel, mit einer Wärmedämmschicht sowie Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Wärmedämmschicht

Die Erfindung betrifft ein Bauteil, insbesondere eine Gasturbinenschaufel, mit einem Grundkörper und einer darauf angeordneten keramischen Wärmedämmschicht, die eine Stengelstruktur mit Keramikstengeln aufweist, welche im wesentlichen überwiegend normal zur Oberfläche des Grundkörpers gerichtet sind. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Beschichtungsvorrichtung zur Herstellung einer Wärmedämmschicht, insbesondere eines Wärmedämmschichtsystems, auf einem Grundkörper sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines Grundkörpers unter Vakuum mit einer Wärmedämmschicht.

Aus der US-PS 5,238,752 ist ein Wärmedämmschichtsystem mit einem intermetallischen Haftvermittlungsüberzug bekannt. Das Wärmedämmschichtsystem ist auf einen metallischen Grundkörper aufgebracht, insbesondere einen Cr-Co-Stahl für eine Flugtriebwerksschaufel. Als weitere Werkstoffe für den Grundkörper sind Kobalt- bzw. Nickel-Basis-Legierungen angegeben. Unmittelbar auf diesen metallischen Grundkörper ist eine intermetallische Haftvermittlungsschicht, insbesondere aus einem Nickel-Aluminit oder einem Platin-Aluminit aufgebracht. An diese Haftvermittlungsschicht schließt sich eine dünne keramische Schicht aus Aluminiumoxid an, auf die die eigentliche Wärmedämmschicht, insbesondere aus mit Yttriumoxid stabilisierten Zirkonoxid, aufgetragen ist. Diese keramische Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid hat eine stabförmige Struktur, wobei die stabförmigen Stengel im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers gerichtet sind. Hierdurch soll eine Verbesserung der zyklischen thermischen Belastungsfähigkeit gewährleistet sein. Die Wärmedämmschicht wird mittels eines Elektronenstrahl-PVD (Physical Vapour Deposition)-Verfahrens auf den Grundkörper abgeschieden, wobei mit einer

- Elektronenstahlkanone aus einem metalloxidischen Körper Zirkon- und Yttriumoxide verdampft werden. Das Verfahren wird in einer Vorrichtung durchgeführt, in der der Grundkörper auf eine Temperatur von etwa 950 °C bis 1000 °C vorgeheizt wird.
- 5 Der Grundkörper wird während des Beschichtungsvorganges in dem Strahl aus Metalloxid rotiert. Angaben über die stabförmige Kornstruktur sowie deren Eigenschaften sind der US-PS 5,238,752 nicht entnehmbar. Das Elektronenstrahl-PVD-Verfahren zur Herstellung keramischer Überzüge mit einer
- 10 stabförmigen Kornstruktur ist weiterhin in der US-PS 5,087,477 sowie der US-PS 5,262,245 beschrieben, wobei die Abscheidung von Zirkonoxid auf einem Grundkörper in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt.
- 15 Weitere Verfahren und Beispiele zum Aufbringen eines Wärmedämmschichtsystems auf eine Gasturbinenschaufel sind beschrieben in der US-PS 5,514,482 sowie der US-PS 4,405,659. Gemäß der US-PS 4,405,659 soll es mit dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren möglich sein, eine Wärmedämmschicht aus mit Yt-
- 20 triumoxid stabilisierten Zirkonoxid aufzubringen, welches eine Schichtdicke von etwa 125 µm aufweist und eine stengelförmige Struktur besitzt. Die mittlere Querschnittsfläche eines Stengels soll größenordnungsmäßig 6,5 µm² betragen.
- 25 In der US-PS 4,321,310 sowie der US-PS 4,321,311 sind jeweils Wärmedämmschichtsysteme beschrieben, die eine Haftvermittlungsschicht zwischen dem Zirkonoxid und dem metallischen Grundkörper mit einer Legierung der Art MCrAlY aufweisen. Hierin bedeutet "M" eines der Metalle Kobalt, Nickel oder Ei-
- 30 sen, "Cr" Chrom, "Al" Aluminium und "Y" Yttrium. Als mögliches Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid wird ein PVD (Physical Vapor Deposition) -Verfahren angegeben.
- 35 In der WO 93/18199 A1 wird ebenfalls das Beschichten metallischer Bauteile, insbesondere Gasturbinenschaufeln aus einer Superlegierung, aus einem Verbundsystem mit einer Haftschicht

und einer Wärmedämmschicht beschrieben. Das Aufbringen der Wärmedämmschicht erfolgt hierbei vorzugsweise mit dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren, wobei sich auch andere PVD-Verfahren, wie Sputtern sowie Abscheiden durch Lichtbogen, hierzu eignen könnten.

In dem Artikel "Zirconia thin film deposition on silicon by reactive gas flow sputtering: the influence of low energy particle bombardment" von T. Jung und A. Westphal, in Material Science and Engineering, A 140, 191, Seiten 528 bis 533, ist das sogenannte reaktive Gasflußsputter-Verfahren angegeben zur Herstellung von Zirkoniumoxid-Schichten auf Halbleitersubstraten, insbesondere auf Silizium-Basis. Das Verfahren betrifft hierbei das kalte Abscheiden von Zirkoniumoxid, welches zu einem amorphen Aufwachsen des Zirkoniumoxides führt. Dieses amorphe Abscheiden erfolgt bei Substrattemperaturen von deutlich unter 800 °C, wobei eine Aufheizung des Substrates unmittelbar verlustbehaftet über den Substratträger erfolgt. Dieser ist hierzu maximal selbst bis auf eine Temperatur von etwa 800 °C aufheizbar, so daß unter Berücksichtigung der auftretenden Wärmeverluste eine Aufheizung des Substrats auf über 400 °C erreichbar ist.

Zu dem Artikel korrespondiert die DD 294 511 A5 "Verfahren und Vorrichtung zum reaktiven Gasflußsputtern". Gemäß dem darin beschriebenen Verfahren wird ein Inertgas, insbesondere Argon, durch eine Hohlkathode geführt, in deren Inneren eine Anode angeordnet ist, so daß eine Ionisation der Argon-Atome stattfindet. Diese treffen auf der Kathode auf, wodurch Kathodenmaterial in den Innenraum der Hohlkathode gelangt und mit dem Inertgasstrom aus dieser herausgeführt wird. Bei dem Kathodenmaterial handelt es sich um reines Metall, welchem außerhalb der Hohlkathode Sauerstoff zugeführt wird, so daß eine vollständige Oxidation des Metalls, insbesondere Zirkoniums, stattfindet. Der Partialdruck des zugeführten Sauerstoffs liegt hierbei in der Größenordnung von 10^{-4} Pa. Der gesamte dynamische Druck in der Umgebung des zu beschichten-

den Halbleiters beträgt etwa 13 Pa bis 24 Pa. Die Abscheidungsrate beträgt etwa 15 nm/min, wobei das Substrat eine Temperatur von etwa 400 °C aufweist. Die Hohlkathode ist als zylindrisches Rohr aus Zirkonium mit einem Reinheitsgrad von 99,7 %, ausgebildet.

Eine alternative Ausbildung der Hohlkathode zur Erreichung einer größeren Beschichtungsfläche und einer größeren Beschichtungsrate ist in dem Artikel "High rated desposition of alumina films by reactive gas flow sputtering" von T. Jung und A. Westphal, in Surface and Coatings Technology, 59, 1993, Seiten 171 bis 176 (hierzu korrespondiert die DE 42 35 953 A1), beschrieben. Die angegebene Hohlkathode ist linear aufgebaut in dem Sinne, daß in einem Gehäuse Platten aus Zirkonium nebeneinander angeordnet sind. Zwischen jeweils zwei benachbarten Platten ist ein Inertgasstrom hindurchführbar, so daß sich zwischen benachbarten Platten ein Plasma aus Inertgasatomen bildet. Die Platten können zudem eine Kühlungseinrichtung, insbesondere Kühlkanäle, aufweisen. Mit der Hohlkathode wurden Testkörper aus Silizium, rostfreiem Stahl und Glas beschichtet und die Festigkeit der Aluminiumoxidschicht bei bis zu 200 °C getestet. Aussagen über die Struktureigenschaften der Oxidschichten hinsichtlich Kristallitgröße und -orientierung sind in den beiden genannten Artikeln nicht enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bauteil, insbesondere eine Gasturbinenschaufel, mit einer hohen Beständigkeit gegenüber hohen thermischen Wechselbelastungen aufweisenden Wärmedämmschicht, anzugeben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bauteiles mit einer entsprechenden keramischen Wärmedämmschicht anzugeben.

Die auf ein Bauteil gerichtete Aufgabe wird dadurch gelöst, daß auf einem Grundkörper des Bauteils eine keramische Wärmedämmschicht aufgebracht ist, die eine Stengelstruktur mit Ke-

ramikstengeln hat, welche im wesentlichen überwiegend normal zur Oberfläche des Grundkörpers gerichtet sind und einen mittleren Stengeldurchmesser von unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

5 Durch eine keramische Wärmedämmschicht ist ein thermischer Schutz des insbesondere metallischen Grundkörpers gewährleistet. Bekannte keramische Strukturen sind allerdings noch gegenüber zyklischen thermischen Belastungen anfällig und neigen unter Umständen zu einem Auseinanderbrechen und/oder Ent-
10 haften. Durch eine Mikrostruktur mit Keramikstengeln geringeren Durchmessers als der bisher erreichbare Durchmesser wird die Beständigkeit gegenüber Temperaturwechselbeanspruchungen deutlich erhöht. Eine Mikrostruktur mit Keramikstengeln mit einem mittleren Stengeldurchmesser von unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$, insbe-
15 sondere zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $3,0\text{ }\mu\text{m}$, besitzt eine hohe Dehnungstoleranz und eine hohe zyklische Belastungsfähigkeit aufgrund ihrer Ausrichtung im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche des Grundkörpers und der feinen Stengelstruktur. Hierdurch werden Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffi-
20 zienten des insbesondere metallischen Grundwerkstoffes und der keramischen Wärmedämmschicht gut ausgeglichen. Solche geringe Stengeldurchmesser können durch ein für hohen Temperaturen entwickeltes reaktives Gasflußsputter-Verfahren erzielt werden.

25 Für eine gute Anbindung der keramischen Wärmedämmschicht an den metallischen Grundkörper, insbesondere aus einer Nickel-Basis-Legierung oder anderen zur Herstellung thermisch hochbelastbarer Bauteile geeigneter Legierungen, ist auf den
30 Grundkörper eine metallische Haftschrift aufgetragen. Hinsichtlich der Schichtdicke von einigen Mikrometern sei auf die US-PS 5,238,752, die US-PS 4,321,310 sowie die US-PS 4,321,311 verwiesen. Die metallische Haftschrift besteht vorzugsweise aus einer Legierung der Art MCrAlY, wobei M für ei-
35 nes oder mehrere der Elemente Eisen, Kobalt oder Nickel, Cr für Chrom, Al für Aluminium und Y für Yttrium oder eines der Elemente der Seltenen Erden stehen. Als Haftschrift eignet

sich ebenfalls eine intermetallische Verbindung, z.B. aus Nickelalumininit oder Platinalumininit.

- Weiterhin vorteilhaft ist es, insbesondere im Hinblick auf
- 5 eine Lebensdauerverlängerung und Anhaftung der Wärmedämmschicht an den Grundkörper, eine chemische Anbindung der Wärmedämmschicht an die metallische Haftschrift herzustellen. Dies wird beispielsweise durch eine dünne Schicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) erreicht. Als Vermittlerschicht eignet sich
- 10 ebenfalls eine Schicht aus einer ternären Al-Zr-O-Verbindung oder einer Al-O-N-Verbindung. Die ternäre AL-ZR-O-Verbindung, z.B. $\text{Al}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, eignet sich vorzugsweise zur Anbindung einer Wärmedämmschicht, die Zirkonoxid aufweist. Bei anderen keramischen Wärmedämmschichten, beispielsweise aus Magnesiumoxid, können entsprechend andere Spinnelle Anwendung
- 15 finden. Weiterhin geeignet ist eine Schicht aus Aluminiumnitrid oder einer Verbindung (Mischschicht) aus Aluminiumnitrid und Aluminiumoxid.
- 20 Die Wärmedämmschicht weist vorzugsweise eine metallkeramische Substanz, insbesondere Zirkonoxid (ZrO_2), auf. Dieses Metalloxid ist vorzugsweise zur Vermeidung einer Phasenwandlung bei hohen Temperaturen mit einem Stabilisator, wie Yttriumoxid (Y_2O_3) hergestellt. Das Zirkonoxid ist vorzugsweise mit einem
- 25 Gehalt von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-%, Yttriumoxid versetzt.

- Eine keramische Wärmedämmschicht mit feiner Stengelstruktur von unter $2,5 \mu\text{m}$ mittlerem Stengeldurchmesser eignet sich be-
- 30 sonders für einen thermischen Schutz von Bauteilen einer Gasturbine, die zyklischen Temperaturbelastungen von mehr als 1000°C ausgesetzt sind. Hierzu zählen vor allem Gasturbinschaufeln sowie Komponenten eines Hitzeschildes einer Brennkammer einer Gasturbine. Dies gilt sowohl für stationäre
- 35 Gasturbinen für einen Einsatz in Kraftwerken sowie für Flugtriebwerksturbinen. Selbstverständlich eignet sich die erfin-

dungsgemäße Wärmedämmschicht auch für andere hohen thermischen Belastungen ausgesetzte Bauteile.

Die auf eine Beschichtungsvorrichtung zur Herstellung einer
5 Wärmedämmschicht auf einem Grundkörper gerichtete Aufgabe
wird durch eine Vorrichtung gelöst, die eine Haltereinrichtung zur Positionierung des Grundkörpers, eine Hohlkathode, welche von einem Inertgas durchströmbar ist, ein Kathodenmaterial und eine Anode umfaßt, eine der Halteeinrichtung zuge-
10 wandte Gasauslaßöffnung sowie eine Gaseinlaßöffnung für Inertgas aufweist und eine zusätzliche, separate Beheizungseinrichtung zur Erwärmung des Grundkörpers.

In der Hohlkathodenanordnung, welche hohlzylindrisch mit ei-
15 nem kreisförmigen oder einem rechteckigen Querschnitt ausgeführt ist, wird durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen Kathode und Anode eine Glimmentladung erzeugt. Die Anode kann beispielsweise stabförmig ausgebildet und in der Kathode angeordnet sein oder außerhalb, insbesondere die Kathode als
20 Gehäuse umschließend, angeordnet sein. Durch ein in der Kathode entstehendes Plasma ist in jedem Fall zwischen dem Plasma und der Kathode ein so großer Spannungsabfall vorhanden, daß eine ständige Ionisation aufrechterhalten bleibt. Hierdurch wird durch die Gaseinlaßöffnung eintretendes Inert-
25 gas innerhalb der Hohlkathode ionisiert. Die ionisierten Inertgasatome treffen auf die kathodisch geschalteten Metallflächen der Hohlkathoden auf, gleichsam einem Ionenbeschuß, und führen zu einer zumindest teilweisen Zerstäubung der Metallflächen. Das Kathodenmaterial besteht vorzugsweise aus
30 einer Legierung aus Zirkon, wodurch durch den Ionenbeschuß Zirkonatome oder Zirkonatom-Cluster aus dem Kathodenmaterial herausgeschlagen werden. Entsprechend einer gewünschten Stabilisierung des anschließenden oxidierten und auf dem Grundkörper abgeschiedenen Zirkons ist dem Kathodenmaterial ein
35 Stabilisatormetall, wie Yttrium, beigemischt oder zulegiert. Das Kathodenmaterial weist dementsprechend ein vorgegebenes

Flächen- oder Volumenverhältnis von metallischem Zirkon und Yttrium auf.

Zur Oxidation des Zirkons und gegebenenfalls des beigemischten Yttriums ist in der Vorrichtung eine Oxidationsmittelzuführung außerhalb der Hohlkathode vorgesehen, durch die insbesondere Sauerstoff in entsprechenden Mengen zuführbar ist. Mit dem Gasstrom des Inertgases, insbesondere Argons, werden die zerstäubten als Metallatome und/oder Metall-Cluster vorliegenden Zirkonium- und Yttrium-Teilchen aus der Hohlkathodenanordnung heraustransportiert. Außerhalb der Hohlkathode werden diese in einer eingestellten Sauerstoff-Reaktionsatmosphäre vollständig oxidiert. Dies geschieht durch eine Zuführung von Sauerstoff durch die Oxidationsmittelzuführung derart, daß in Verbindung mit dem Inertgasstrom ein Eindringen des Sauerstoffs in die Hohlkathode unterbunden wird, so daß eine Oxidation des Kathodenmaterials weitgehend vermieden ist. Die oxidierten Metall-Teilchen schlagen sich auf dem Grundkörper als metalloxidkeramische Wärmedämmschicht nieder. Die Oxidation kann auch unmittelbar nach dem Niederschlag auf der Oberfläche des Grundkörpers stattfinden. Zur Erzielung der gewünschten Stengelstruktur erfolgt eine entsprechende Einstellung des Druckes innerhalb der Beschichtungsvorrichtung sowie der Temperatur, vor allem der Temperatur des Grundkörpers. Dieser wird über eine Beheizungseinrichtung auf eine Temperatur von über 900 °C, insbesondere auf 950 °C bis etwa 1050 °C, erwärmt.

Mit der Beschichtungsvorrichtung zur Durchführung eines Hochtemperatur-Gasflußsputter-Verfahrens wird eine Entkopplung der Arbeitsatmosphäre für die Ionisation des Inertgases (Plasmaquelle) und des zu beschichtenden Bauteils erreicht. Gegenüber konventionellen PVD-Verfahren, insbesondere dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren, sind andere Wertebereiche der Kenngrößen, wie Druck des Restgases (Vakuumdruck, benötigtes Pumpniveau des Vakuumsystems), Arbeitsdruck sowie Verhältnis des Reaktivgases (Sauerstoff) zu den restlichen Arbeitsgasen

gegeben. Die Atmosphäre an dem zu beschichtenden Bauteil kann für eine Durchführung des Verfahrens bei einem Restgasdruck von 10^{-3} mbar liegen, wobei die Obergrenze des Restdrucks in der Größenordnung von 10^{-2} mbar liegen kann. Der Arbeitsdruck am Bauteil (Hauptkammer der Beschichtungsvorrichtung) kann in der Größenordnung zwischen 0,2 bis 0,9 mbar liegen. Das Verhältnis des Reaktivgases (Sauerstoff) zu dem ionisierten Inertgas (Plasmagas), z.B. Argon, kann im Bereich von 0,01 bis 0,04 liegen.

10

Die Atmosphäre der Plasmaquelle ist von der Atmosphäre des Bauteils im wesentlichen entkoppelt und weist einen Restgasdruck in der Größenordnung des Restgasdrucks an dem Bauteil auf. Der Arbeitsdruck der Gasströmung kann um etwa 0,02 mbar höher als der Arbeitsdruck an dem Bauteil sein. Durch die Gasausströmung der Quelle wird mithin der Arbeitsdruck am Bauteil, d.h. in der Hauptkammer des Beschichtungssystems, bestimmt. In der Hohlkathode liegt mithin ein Überdruck gegenüber der Hauptkammer vor. Das Verhältnis von Restgasbestandteilen, insbesondere Sauerstoff, zu dem ionisierten Inertgas (Plasmagas) liegt vorzugsweise unter 1%. Hierdurch kann die Ionisationsquelle (die Hohlkathodenanordnung) im Gleichstrom-Betrieb gefahren werden, da keine Oxidation der Beschichtungsquelle (Hohlkathode) mit einem instabilen Betriebszustand erfolgt. Hierdurch wird das Auftreten einer Glimmentladung sowie die Erzeugung von Lichtbogenplasmen aufgrund einer Oxidation des Kathodenmaterials vermieden.

20

25

30

35

Gegenüber bekannten Vorrichtungen zur Durchführung von PVD-Verfahren, insbesondere dem Elektronenstrahl-PVD-Verfahren, ist somit ein deutlich höherer Restgasdruck möglich, was zu einem vereinfachten und kostengünstigeren Vakuumsystem führt. Der Restgasdruck bei den bekannten Anlagen zur Erreichung einer stengelförmigen Wärmedämmschicht liegt im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-5} mbar. Der Arbeitsdruck liegt bei den konventionellen Verfahren im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar mit einer technisch sinnvollen Obergrenze kleiner 0,1 mbar und somit

deutlich unter dem beim reaktiven Gasflußsputter-Verfahren möglichen Arbeitsdruck. Zudem ist bei den bekannten PVD-Verfahren ein hohes Verhältnis von Reaktivgas (Sauerstoff) zu weiteren Arbeitsgasen, wie Argon, Helium, etc., von 10 : 1 oder höher erforderlich. Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein wesentlich niedrigeres Verhältnis benötigt, so daß auch die Zufuhreinrichtungen von Arbeitsgas und Reaktivgas deutlich einfacher und billiger ausführbar sind. Bei den bekannten PVD-Verfahren liegt zudem die Beschichtungsquelle ohne Entkopplung in der Hauptkammer und ist damit auch ungeschützt einer Oxidation ausgesetzt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann somit ohne Hochfrequenzgeneratoren oder echtzeit-geregelten Gleichstromgeneratoren ausgeführt sein.

Die Beheizungsanordnung ist hierbei vorzugsweise so ausgebildet, daß eine gleichmäßige Erwärmung, insbesondere Volumenerwärmung, des Grundkörpers gegeben ist. Selbst an Stellen des Grundkörpers mit hoher Massenkonzentration und großem Teilvolumen ist eine gleichmäßige Ankeimtemperatur für den gesamten Grundkörper erreicht.

Das Vakuum (Arbeitsdruck) innerhalb der Beschichtungsanordnung liegt vorzugsweise unter 1 mbar, insbesondere im Bereich zwischen 0,3 mbar bis 0,9 mbar, wie beispielsweise bei 0,5 mbar. Zur Einstellung des gewünschten Vakuums ist eine Vakuumpumpeinrichtung vorgesehen, die einen einfachen Aufbau, z.B. eine Roots-Pumpen-Ausführung, aufweisen kann. Gegenüber dem herkömmlichen Elektronenstrahl-PVD-Verfahren, bei dem zur Erzielung eines Hochvakuums eine Drehschiebervorpumpe sowie eine Diffusionspumpe vorzusehen sind, ist die Vakuumpumpeinrichtung des Gasflußsputter-Verfahrens wesentlich einfacher ausführbar.

Zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Beschichtung des Bauteils, insbesondere einer Gasturbinenschaufel, ist die Haltevorrichtung für eine Bewegung des Grundkörpers gegenüber

der Gasauslaßöffnung ausgebildet. Vorzugsweise umfaßt die Halteeinrichtung einen Drehmechanismus, durch den eine kontinuierliche Drehung des Bauteils um seine Längsachse erfolgt.

- 5 Die auf ein Verfahren zur Beschichtung eines Grundkörpers unter Vakuum mit einer Wärmedämmschicht gerichtete Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Inertgas in einer im wesentlichen sauerstoff-freien Atmosphäre ionisiert wird. Dies erfolgt beispielsweise, indem das Inertgas durch eine Hohlkathode ge-
10 führt und in dieser ionisiert wird. Die ionisierten Atome des Inertgases lösen aus einem metallischen Kathodenmaterial Metallatome und/oder Metallcluster heraus, die mit dem Inertgas aus der Hohlkathode herausgeführt und außerhalb der Hohlkathode mit Sauerstoff zu einem Metalloxid oxidiert werden. Es
15 ist ebenfalls möglich, daß sich Metall auf dem Grundkörper abscheidet und dort durch auftreffenden Sauerstoff oxidiert wird. Das Metalloxid wird auf dem Grundkörper abgeschieden, der mit einer separaten Beheizungs Vorrichtung auf eine vorgegebene Ankeim- und Kondensationstemperatur aufgeheizt wird.
20 Hierdurch wird eine Wärmedämmschicht aus einem Metalloxid auf dem Grundkörper hergestellt, die eine feine stengelförmige Mikrostruktur aufweist, wobei der mittlere Stengeldurchmesser bei unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere in einem Bereich zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $2,0\text{ }\mu\text{m}$ liegen kann. Diese Wärmedämmschicht hat eine
25 besonders gute Beständigkeit gegenüber thermomechanischen Wechselbelastungen, wie es insbesondere bei mit einem Heißgas beaufschlagten Teilen einer Gasturbinenanlage, wie Turbinenschaufel und Isolationskomponenten, besonders vorteilhaft ist.

- 30 Gegenüber bekannten Elektronenstrahl-PVD-Verfahren wird als Kathodenmaterial ein Reinmetall oder eine Legierung aus einem Hauptmetall und zumindest einem Stabilisatormetall verwendet. Hierfür eignet sich bevorzugt eine Legierung aus Zirkon mit
35 Yttrium, wobei das Yttrium dem Zirkon in einer solchen Menge und Verteilung zugesetzt ist, daß eine Wärmedämmschicht aus mit Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid entsteht.

Selbstverständlich eignen sich als Kathodenmaterial auch andere Metalle, die zu einem thermisch hochbeständigen Metalloxid führen, wie beispielsweise Magnesium. Die Verwendung einer metallischen Kathode anstelle eines Körpers aus Metalloxid, wie er beispielsweise bei den bekannten Elektronenstrahl-PVD-Verfahren verwendet wird, hat den Vorteil, daß die hergestellte Wärmedämmschicht wesentlich feinstrukturierter ist. Darüber hinaus wird durch einen vollreaktiven Oxidationsprozeß der aus dem Kathodenmaterial herausgelösten metallischen Zerstäubungsmaterialien das Auftreten von Schichtfehlern vermieden, die beim Elektronenstrahl-PVD-Verfahren durch Fehler in dem Keramikkörper, wie inhomogene Porosität oder Fremdkörpereinflüsse, auftreten können. Zudem läßt sich gegenüber einem Keramikkörper das Kathodenmaterial einfacher und in höchster Reinheit herstellen.

Die Anbindung der Wärmedämmschicht aus Metalloxid erfolgt beispielsweise über die Ausbildung einer homogenen wachsenden Aluminiumoxid-Reaktionsschicht (Vermittlerschicht) zwischen der Wärmedämmschicht und einer Haftschrift aus einer Metalllegierung der Art MCrAlY. Das reaktive Gasflußsputter-Verfahren unter Verwendung einer von einem Inertgas durchströmten Hohlkathodenanordnung hat zudem den Vorteil, daß es in einem relativ groben Vakuum mit ausreichender Abscheidung von Metalloxiden auf den Grundkörper durchgeführt werden kann. Gegenüber den bekannten Elektronenstrahl-PVD-Verfahren mit komplizierten Elektronenstrahlablenkungs- und -fokussierungsfunktionen zeichnet sich das beschriebene Verfahren durch eine einfache Regelung bzw. Steuerung der Prozeßgrößen, wie Ankeimtemperatur, Vakuumdruck, Sauerstoffpartialdruck, Volumenstrom des Inertgases, Leistung der Hohlkathodenentladung aus. Die Bestimmung der zur Erreichung einer Struktur mit einem mittleren Stengeldurchmesser von unter $2,5\text{ }\mu\text{m}$ erforderlichen Prozeßgrößen erfolgt anhand des Thornton-Diagramms zur PVD-Schichtstrukturausbildung, welches beispielsweise in Journal of Vacuum Science Technology, Vol. 11, 1974, Seiten 666 bis 670, von J.A. Thornton beschrieben ist. Hierin ist

die Schichtstrukturausbildung in Abhängigkeit der Substrattemperatur, des Vakuumkammer-Gasdrucks und dem Schichtenenergiegehalt zur Aktivierung von Platzwechselprozessen beschrieben.

5

Die Anode verschleißt nicht, da sie bei Anordnung im Gaseinlaßbereich keiner Beschichtung oder Oxidation ausgesetzt ist. Verschleißteile wie Anode und Kathode können kleingehalten werden, insbesondere da die Anode innerhalb der Hohlkathode
10 angeordnet ist, und somit einem direkten Beschuß von Elektronen oder Ionen nicht ausgesetzt ist. Die Anode kann zudem mit hohem Reinheitsgrad hergestellt werden. Vorteilhaft ist darüber hinaus, daß die zu zerstäubenden Materialien selbst als Kathode fungieren und nicht als Metalloxidkörper mit vorgegebenem Mischungsverhältnis eingefügt werden müssen.
15

Anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele werden die Vorrichtung und das Verfahren zur Herstellung einer Wärmedämmschicht auf einem Grundkörper näher erläutert.

20 Es zeigen:

FIG 1 ein in einer Vorrichtung zur Beschichtung mit einer Wärmedämmschicht angeordnetes Bauteil und

25 FIG 2 einen Längsschnitt durch das Bauteil in einem vergrößerten Maßstab.

In Figur 1 ist schematisch und nicht maßstäblich ein prinzipieller Aufbau einer Beschichtungsvorrichtung 15 zur Durchführung eines reaktiven Gasflußsputter-Verfahrens dargestellt. Die Beschichtungsvorrichtung 15 weist ein Gehäuse 23 auf, in dem durch eine Vakuumpumpeinrichtung 18 ein Vakuum von unter 1 mbar, insbesondere etwa 0,5 mbar, erzeugbar ist. Innerhalb des Gehäuses 23 ist eine Hohlkathode 10 mit kreis-
30 zylindrischem Querschnitt angeordnet. Für die Beschichtung großer Bauteile können mehrere solcher zylindrischer Hohlkathoden oder eine lineare Hohlkathode mit rechteckigem Quer-
35

PCT/DE97

schnitt, die entlang einer Längsachse ausgerichtet sind/ist, verwendet werden. Innerhalb der Hohlkathode 10 ist eine stabförmige Anode 11 angeordnet, die über eine Gleichspannungsversorgung 20 mit der Hohlkathode 10 verbunden ist. Die Gleichspannung von 400 V bis 800 V, was zu einem Entladungsstrom von etwa 2 A führt. Die Hohlkathode 10 weist ein Kathodenmaterial 12 auf, welches als Hohlzylinder ausgebildet ist oder beispielsweise aus einzelnen die Innenwandung der Hohlkathode 10 weicht ein nicht dargestellten Gasversorgungs- und der Abführung des Inertgasstroms, der Unterbindung des Eindringens von Kathodenpotential führenden Oberflächen, die nicht zerstäubt werden sollen, insbesondere nach Durchlaufen der Kühlplatten des Kathodenmaterials 12. Der Gaseinlaßöffnung 14 gegenüberliegend hat die Hohlkathode 10 eine Gasauslaßöffnung 13, aus der das Inertgas 19 nach Ausströmen aus der Hohlkathode 10 herausströmt. Geodätisch oberhalb der Oxidationsmittelführung 16 ist ein Bauteil 1, eine Halteeinrichtung 8 gehäuselt. Die Halteeinrichtung 8 ist über eine Zusatzspannungsversorgung 22 mit der Hohlkathode 10 elektrisch verbunden. Eine zwischen der Hohlkathode 10 und der Halteeinrichtung 8 wirkende Oberflächereinigung des Bauteils 1 durch ionisierte Inertgasatome. Die Halteeinrichtung 8 hat vorzugsweise eine kontinuierliche Drehung des Bauteils 1 um seine Längsachse 24 stattfindet. Geodätisch oberhalb des Bauteils 1 ist

eine Beheizungseinrichtung 9 zur Beheizung des Bauteils über Wärmestrahlung und/oder Konvektion angeordnet. Die Beheizungseinrichtung 9 kann selbstverständlich je nach Anforderung auch auf gleichem geodätischem Niveau neben dem Bauteil 1 angeordnet sein. Ebenfalls können alle Konfigurationsangaben in umgekehrter geodätischer oder in horizontaler Anordnung ausgeführt werden.

Zur Aufbringung einer Wärmedämmschicht 3, die vergrößert in Figur 2 dargestellt ist, wird das Bauteil 1 vorzugsweise auf eine Temperatur von über 900 °C erwärmt. In die Hohlkathode 10 wird durch die Gaseinlaßöffnung 14 hindurch das Inertgas 19 eingeführt. Dieses wird aufgrund der in der Hohlkathode 10 herrschenden Spannungsdifferenz in Form einer Glimmentladung ionisiert, wobei die ionisierten Gasatome auf das Kathodenmaterial 12 auftreffen. Dieses ist vorzugsweise ein Reinmetall wie Zirkon, welches in einer vorgegebenen Volumenverteilung mit einem Stabilisatormetall, beispielsweise Yttrium, versetzt ist. Durch die ionisierten Inertgasatome werden aus dem Kathodenmaterial 12 Metallatome und/oder Metallcluster herausgelöst und in dem Inertgasstrom 19 in Richtung des Bauteiles 1 transportiert. Durch den über die Oxidationsmittelzuführung 16 zugeführten Sauerstoff findet eine vollständige Oxidation der Metallatome, insbesondere zur Zirkonoxid und Yttriumoxid, statt. Diese scheiden sich, wenn ein geodätisch unterhalb des Bauteiles 1 angeordneter Abschatter 21 zur Seite gedreht ist, auf dem Grundkörper 2 des Bauteils 1 in Form einer teilstabilisierten metalloxidkeramischen Wärmedämmschicht 3 ab. Durch eine Rotation des Bauteils 1 um seine Längsachse 24 findet eine gleichmäßige Beschichtung des Bauteils 1 statt. Durch eine auf dem Grundkörper 2 aufgebrachte metallische Haftschrift 17, beispielsweise aus Eisen, Nickel und/oder Kobalt sowie Chrom, Aluminium, Yttrium, und eine darauf aufgewachsene Vermittlerschicht 7, beispielsweise aus Aluminiumoxid, findet eine thermisch stabile chemische Anbindung des Metalloxids an den Grundkörper 2 statt.

Die Abscheidung des Metalloxids findet in Form der Wärmedämmschicht 3 mit einer feinstrukturierten Stengelstruktur 4 statt (siehe Figur 2). Die gebildeten Keramikstengel 5 sind überwiegend normal zur Oberfläche 6 des Grundkörpers 2 orientiert und haben einen Stengeldurchmesser von im Mittel unter 5,0 μm , insbesondere, wie anhand von Versuchen gezeigt werden konnten, zwischen 0,5 μm und 3,0 μm . Durch diese feinstrukturierte Stengelstruktur 4 mit einem geringen Stengeldurchmesser wird eine besonders hohe Beständigkeit der Wärmedämmschicht 3 gegenüber thermischen Wechselbelastungen mit Temperaturdifferenzen von bis zu über 1000 °C erreicht.

Die Erfindung zeichnet sich mithin dadurch aus, daß über ein einfach kontrollierbares und regelbares Verfahren eine thermisch stabile Wärmedämmschicht auf einem metallischen Grundkörper abgeschieden wird. Diese Wärmedämmschicht, welche über ein oder mehrere Zwischenschichten thermomechanisch stabil an den metallischen Grundkörper angekoppelt ist, hat eine feinstrukturierte Stengelstruktur mit einem mittleren Stengeldurchmesser von unter 5,0 μm . Vor allem hierdurch wird eine hohe thermische Wechselbeständigkeit der Wärmedämmschicht erreicht, die sich dadurch besonders für die Verwendung bei thermische hoch belasteten Bauteilen, wie einem Heißgas ausgesetzten Komponenten einer Gasturbinenanlage, insbesondere Gasturbinenschaufeln und Brennkammerauskleidungen, eignet.

Patentansprüche

1. Bauteil (1), mit einem Grundkörper (2) und einer darauf angeordneten keramischen Wärmedämmschicht (3), die eine
5 Struktur (4) mit Keramikstengeln (5) aufweist, welche im wesentlichen überwiegend normal zur Oberfläche (6) des Grundkörpers (2) gerichtet sind und einen mittleren Stengeldurchmesser von unter $2,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
- 10 2. Bauteil (1) nach Anspruch 1, bei dem der Stengeldurchmesser der Wärmedämmschicht zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $2,0 \mu\text{m}$ beträgt.
3. Bauteil (1) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Wärmedämmschicht (3) eine metallkeramische Substanz, insbesondere mit
15 Zirkonoxid (ZrO_2) und einem Stabilisator, wie Yttriumoxid (Y_2O_3), aufweist.
4. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem auf dem Grundkörper (2) eine metallische Haftschrift (17)
20 aufgetragen ist, insbesondere aus einer MCrAlY-Legierung, wobei M für eines oder mehrere der Elemente Eisen, Kobalt oder Nickel, Cr für Chrom, Al für Aluminium und Y für Yttrium oder eines der Elemente der Seltenen Erden stehen oder einem Metallaluminid.
- 25 5. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zwischen Grundkörper (2) oder einer metallischen Haftschrift (17) und Wärmedämmschicht (3) eine Vermittlerschicht (7), insbesondere mit Aluminiumoxid (Al_2O_3), einer ternären
30 Al-Zr-O-Verbindung, einer Al-O-N-Verbindung, AlN oder einer AlN- Al_2O_3 -Verbindung angeordnet ist.
6. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Grundkörper (2) metallisch ist, insbesondere eine
35 Nickel- oder Kobaltbasislegierung aufweist.

7. Bauteil (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches eine Turbinenschaufel, insbesondere eine Leit- oder Laufschaufel einer Gasturbine, oder eine heißgasbeaufschlagbare Komponente einer Gasturbine, z.B. ein Hitzeschild, ist.

5

8. Beschichtungsvorrichtung (14) zur Herstellung einer Wärmedämmschicht (3) auf einem Grundkörper (2) mit

- a) einer Halteeinrichtung (8) zur Positionierung des Grundkörpers (2),
- 10 b) einer Hohlkathodenanordnung (10), welche von einem Inertgas durchströmbar ist, ein Kathodenmaterial (11) und eine Anode (12) umfaßt, eine der Halteeinrichtung (8) zugewandte Gasauslaßöffnung (13) sowie eine Gaseinlaßöffnung (14) für Inertgas aufweist, und
- 15 c) einer zusätzlichen separaten Beheizungseinrichtung (9) zur Erwärmung des Grundkörpers (2).

9. Beschichtungsvorrichtung (15) nach Anspruch 8, bei der die Beheizungseinrichtung (9) für eine Erwärmung des Grundkörpers (2) auf über 900 °C, insbesondere auf 950 °C bis etwa 1050 °C, ausgebildet ist.

10. Beschichtungsvorrichtung (15) nach Anspruch 8 oder 9, bei der das Kathodenmaterial eine Legierung aus Zirkon, insbesondere mit einem Stabilisatormetall, wie Yttrium, ist und eine Oxidationsmittelzuführung (16) für eine Oxidation des Zirkons außerhalb der Hohlkathode (10) vorgesehen ist.

11. Verfahren Beschichtungsvorrichtung nach Anspruch 10, wobei der Anteil des Stabilisatormetalls so bestimmt ist, daß in der Wärmedämmschicht (3) der Anteil in Gewichtsprozent des Stabilisatormetalloxids 3,0% bis 12,0%, insbesondere 7,0%, des Anteils des Zirkonoxids einstellbar ist.

35 12. Beschichtungsvorrichtung (15) nach einem der Ansprüche 8 bis 11, mit einer Vakuumpumpeinrichtung (18) zur Erzeugung

eines Vakuums von unter 1 mbar, insbesondere von 0,3 mbar bis 0,9 mbar.

13. Beschichtungsvorrichtung (15) nach einem der Ansprüche 8
5 bis 12, bei der die Halteeinrichtung (8) für eine Bewegung, insbesondere eine kontinuierliche Drehung, des Grundkörpers (2) gegenüber der Gasauslaßöffnung (13) ausgebildet ist.

14. Verfahren zur Beschichtung eines Grundkörpers (2) unter
10 Vakuum mit einer Wärmedämmschicht (3), bei dem ein Inertgas in einer im wesentlichen sauerstoff-freien Atmosphäre ionisiert wird, das ionisierte Inertgas aus einem metallischen Kathodenmaterial Metallatome herauslöst, welche mit dem
15 Inertgas in Richtung des Grundkörpers (2) mitgeführt werden und welchen vor Erreichen des Grundkörpers (2) Sauerstoff zugeführt wird, so daß sich ein Metalloxid bildet, welches auf dem Grundkörper (2) abgeschieden wird oder sich Metall auf dem Grundkörper (2) abscheidet und durch auftreffenden Sauerstoff oxidiert wird, wobei der Grundkörper (2) auf eine
20 vorgegebene Ankeimtemperatur von über 800 °C geheizt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Ankeimtemperatur auf zwischen 950 °C und 1050 °C eingestellt wird.

25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, bei dem die Prozeßgrößen, wie Ankeimtemperatur, Vakuumdruck, Sauerstoffpartialdruck, Volumenstrom des Inertgases, so gewählt werden, daß die Wärmedämmschicht (3) Keramikstengel (5) mit einem Stengeldurchmesser von unter 2,5 µm, insbesondere zwischen 0,5 µm und 2,0 µm, aufweist.
30

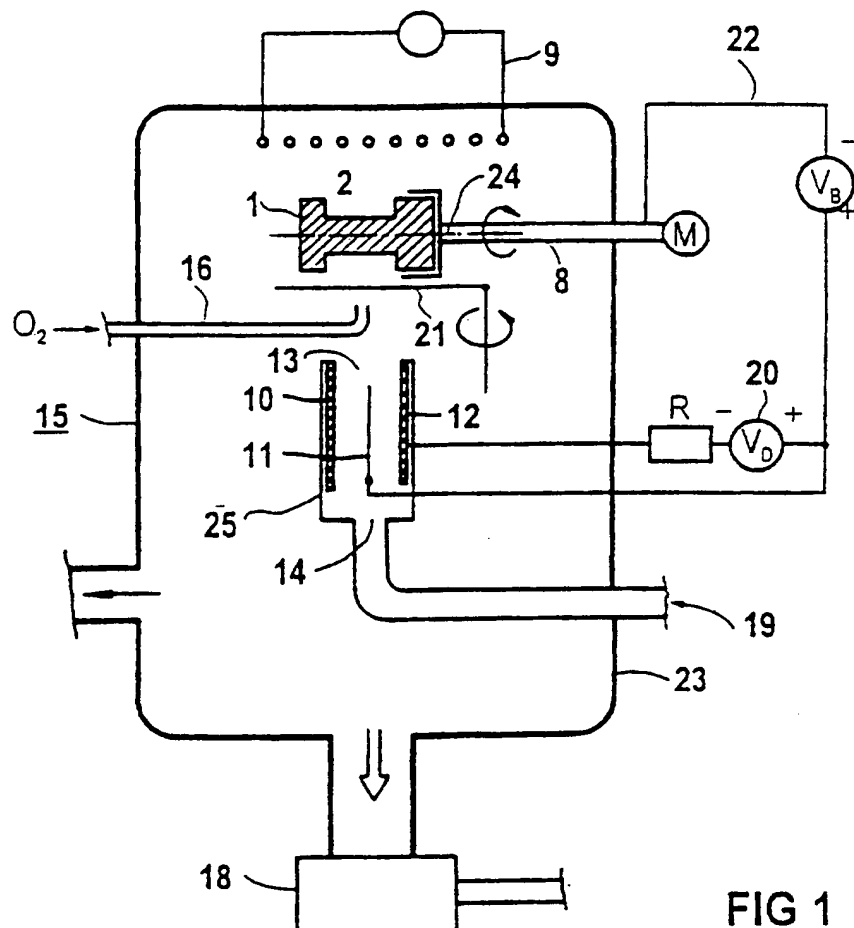


FIG 1

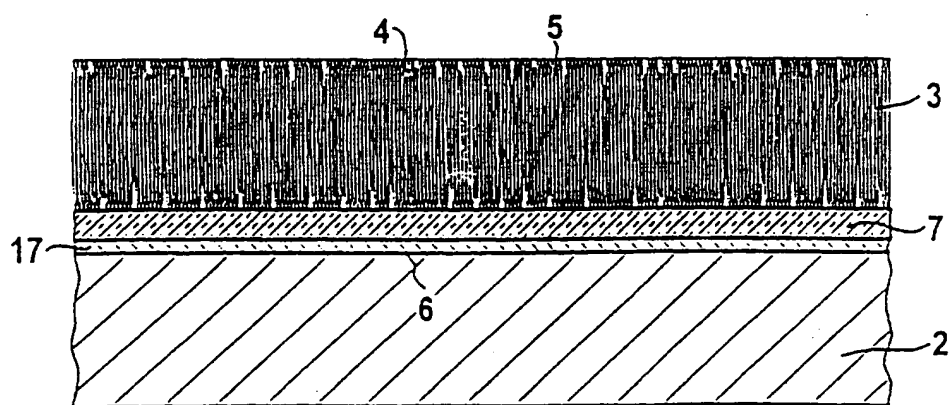


FIG 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 97/02152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C23C14/34 C23C14/00 C23C14/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 294 511 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFT) 2 October 1991 cited in the application	8, 9, 14, 15
Y	see page 3, line 41 - page 4, line 9 ---	10-13
X	PRATER J T ET AL: "CERAMIC THERMAL BARRIER COATINGS WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 32, 1 January 1987, pages 389-397, XP000564372	1
Y	see page 391, line 12 - line 19 --- -/--	3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 1998

Date of mailing of the international search report

04/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuitt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02152

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	THIELE E S: "DEPOSITION AND PROPERTIES OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA THIN FILMS USING REACTIVE DIRECT CURRENT MAGNETRON SPUTTERING" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, vol. 9, no. 6, 1 November 1991, pages 3054-3060, XP000335267	1
A	see figures 5,6 ---	16
Y	US 5 238 752 A (DUDERSTADT EDWARD C ET AL) 24 August 1993 cited in the application see column 2, line 45 - line 62 ---	3-7, 11, 13
Y	DE 44 22 472 A (DRESDEN VAKUUMTECH GMBH ;FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 11 January 1996 see claims 1-11 ---	10, 12
A	SOHN Y H ET AL: "MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT IN PHYSICAL VAPOUR-DEPOSITED PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA THERMAL BARRIER COATINGS" THIN SOLID FILMS, vol. 250, no. 1/02, 1 October 1994, pages 1-7, XP000467879 see tables 2,3 -----	2, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 294511 A		NONE	
US 5238752 A	24-08-93	NONE	
DE 4422472 A	11-01-96	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C14/34 C23C14/00 C23C14/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 294 511 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFT) 2. Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt	8, 9, 14, 15
Y	siehe Seite 3, Zeile 41 - Seite 4, Zeile 9 ---	10-13
X	PRATER J T ET AL: "CERAMIC THERMAL BARRIER COATINGS WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Bd. 32, 1. Januar 1987, Seiten 389-397, XP000564372	1
Y	siehe Seite 391, Zeile 12 - Zeile 19 --- -/-	3-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ekhult, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02152

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	THIELE E S: "DEPOSITION AND PROPERTIES OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA THIN FILMS USING REACTIVE DIRECT CURRENT MAGNETRON SPUTTERING" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, Bd. 9, Nr. 6, 1. November 1991, Seiten 3054-3060, XP000335267	1
A	siehe Abbildungen 5,6 ----	16
Y	US 5 238 752 A (DUDERSTADT EDWARD C ET AL) 24. August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 62 ----	3-7, 11, 13
Y	DE 44 22 472 A (DRESDEN VAKUUMTECH GMBH ; FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 11. Januar 1996 siehe Ansprüche 1-11 ----	10, 12
A	SOHN Y H ET AL: "MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT IN PHYSICAL VAPOUR-DEPOSITED PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA THERMAL BARRIER COATINGS" THIN SOLID FILMS, Bd. 250, Nr. 1/02, 1. Oktober 1994, Seiten 1-7, XP000467879 siehe Tabellen 2,3 -----	2, 16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02152

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 294511 A		KEINE	
US 5238752 A	24-08-93	KEINE	
DE 4422472 A	11-01-96	KEINE	

DOCKET NO: GR 98 P 3829 P

SERIAL NO: 09/840,552

APPLICANT: Döpper

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100